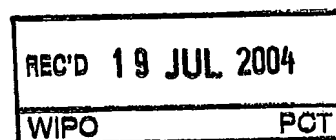


12804/1644



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

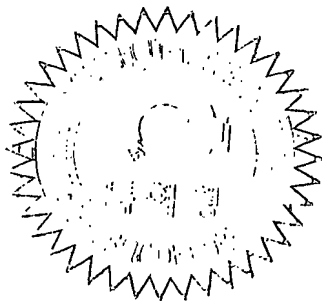
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.



출원번호 : 10-2003-0077920
Application Number

출원년월일 : 2003년 11월 05일
Date of Application NOV 05, 2003

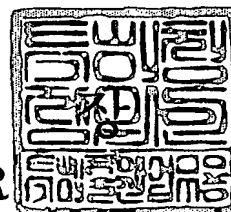
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 07 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.11.05
【발명의 명칭】	균일한 크기와 형태를 가진 마이크로 캡슐의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for Preparing a Microcapsule with Uniform Size and Morphology
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	조인제
【대리인코드】	9-1999-000606-6
【포괄위임등록번호】	2002-060700-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이경우
【성명의 영문표기】	LEE, Kyung Woo
【주민등록번호】	520210-1010413
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 210-1203
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	하현철
【성명의 영문표기】	HA, Hyun Chul
【주민등록번호】	741019-1122919
【우편번호】	420-031
【주소】	경기도 부천시 원미구 상1동 한아름아파트 1533-901
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정양승
【성명의 영문표기】	JEONG, Yang Seung
【주민등록번호】	751217-1252227

【우편번호】 402-705
【주소】 인천광역시 남구 관교동 동아아파트 5-1305
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
조인제 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 4 면 4,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 14 항 557,000 원
【합계】 590,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 균일한 크기와 형태를 가진 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이며, 단량체, 가교제, 친수성 공단량체, 유화제, 강소수제, 소수성 물질, 개시제 및 탈이온수를 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성하는 형성단계; 및 고분자를 형성하기 위한 개시제의 적용에서 유용성 개시제를 사용하여 상기 미니이멀전을 중합하는 중합단계를 포함하여 이루어지는 것으로, 유용성 개시제를 사용하여 2차 입자의 형성을 억제시켜 균일한 크기와 형태의 마이크로 캡슐을 제공할 수 있는 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

미니이멀전, 중합반응, 유용성 개시제, 2차 입자, 마이크로 캡슐

【명세서】**【발명의 명칭】**

균일한 크기와 형태를 가진 마이크로 캡슐의 제조방법{Method for Preparing a Microcapsule with Uniform Size and Morphology}

【도면의 간단한 설명】

도 1 및 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고분자의 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 비교예에 따라 제조된 고분자의 전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 균일한 크기와 형태를 가진 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 단량체 입자가 강소수제의 삼투압으로 안정화되어, 단량체 입자에 녹는 소수성 물질이 마이크로 캡슐의 내부에 균일하게 위치하도록 하며, 유용성 개시제를 사용하여 2차 입자의 형성을 억제시켜서 균일한 크기와 형태의 마이크로 캡슐을 제조할 수 있는 마이크로 캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

<4> 마이크로 캡슐은 내부에 액체 또는 고체의 분자로 된 핵물질이 있고 이들 주위를 고분자 물질의 벽이 감싸고 있는 수십 나노미터에서 수백 마이크로미터까지의 입자를 말한다. 상기 핵물질

로는 의약품, 향료, 촉매, 염료 등을 포함할 수 있으며, 현재 마이크로 캡슐은 여러 산업분야에서 사용되고 있다.

- <5> 기존의 대표적인 마이크로 캡슐 제조방법은 고분자를 후처리하여 얻는 것이다. (Chem. Soc. Rev., 2000, 29, 295) 이는 물에 녹지 않는 고분자와 유기용제, 그리고 내핵에 넣을 물질을 다 섞은 후, 충분히 교반하여 이를 균일하게 만드는 절차를 거치고, 넣은 유기용제를 제거하는 방법이다.
- <6> 그 예로 미국특허 제4,384,975호에서는 진공증류에 의한 용제의 역제를 기술하고 있다. 이 방법은 다양한 유기물질을 내포하지 못하는 문제점이 있었다. 또한 영국특허 제1,394,780호에서는 용제의 제거를 증발에 의하고 있는데, 이 방법은 마이크로 캡슐을 제조하는데 많은 시간이 걸린다는 문제점이 있었다.
- <7> 이밖에도 미국특허 제3,891,570호에서는 고분자 용제의 제거 방법을 수용 분산액을 가열하거나 진공에 의하여, 미국특허 제3,737,337호에서는 유기용제의 제거를 물로 추출하는 방법을 제시하였다. 그러나 이러한 방법은 유기용매의 제거를 통하여 마이크로 캡슐을 제조하는 방법이기 때문에 낮은 온도에서 휘발하는 물질, 즉 작은 분자량의 물질(500 Dalton 이하)을 캡슐화하는 것은 불가능하여 특정한 시스템에서만 적용 가능하다는 문제점이 있었다.
- <8> 다른 제조방법으로는 외벽을 형성하는 물질을 계면중합을 통하여 만드는 것이다. 대한민국특허 제0,272,616호에서는 폴리우레아의 외벽을 가지는 제조방법을 제시하였다. 이 방법은 외벽을 이루는 고분자 물질의 종류가 계면중합으로 만들어져야 하기 때문에 그 종류가 한정적이며, 최종 완성된 마이크로 캡슐의 입자크기 분포가 넓고, 입자의 크기는 1 μ m이상으로 매우 크며, 반응계의 부피가 커서 얻어지는 양이 적은 문제점이 있었다.

- <9> 또한, 미국특허 제5,545,504호에서는 이종(異種)의 고분자 1 내지 30 중량부를 내부에 포함시키는 미니이멀전 중합방법을 개재하고 있다. 이종의 고분자 물질로는 잉크에 사용되는 토너 물질을 고분자를 지지체로 이용하여 균일한 크기의 하이브리드 물질을 만드는 방법을 제시하고 있으나, 최종 제조물질 내부에 고분자만이 포함 가능하다는 문제점이 있었다.
- <10> 그리고, Langmuir, 2001, 17, 908에서는 PMMA와 헥사데칸을 이용하여 마이크로 캡슐을 제조하였다. PMMA는 극성을 가지지만, 헥사데칸은 비극성이 강한 물질이기 때문에 헥사데칸은 PMMA로 완전히 감싸져 내부에 위치하게 되고, PMMA는 물에 분산되는 형태를 형성한다. 이 때 마이크로 캡슐 안의 핵물질은 헥사데칸과 같이 물에 대한 용해도가 극히 낮은 물질로 제한되어 그 용도가 제한적인 문제점이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <11> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 유용성 개시제를 사용하여 2차 입자의 형성을 억제시켜 균일한 크기와 형태의 마이크로 캡슐을 제조하는 제조방법으로 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조되는 마이크로 캡슐을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <13> 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성】

- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

- <15> 마이크로 캡슐의 제조방법에 있어서, 단량체, 가교제, 친수성 공단량체, 유화제, 강소수제, 소수성 물질, 개시제 및 탈이온수를 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성하는 형성단계; 및 고분자를 형성하기 위한 개시제의 적용에서 유용성 개시제를 사용하여 상기 미니이멀전을 중합하는 중합단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법을 제공한다.
- <16> 상기 미니이멀전 형성단계에서 반응성분의 조성비는 단량체 100중량부에 대하여 유화제 0.01 내지 1.0중량부, 강소수제 0.5 내지 10중량부, 소수성 물질 10 내지 70중량부, 가교제 0.1 내지 10중량부, 친수성 공단량체 0.1 내지 10중량부 및 개시제 0.1 내지 3중량부일 수 있다.
- <17> 상기 미니이멀전 중합단계에서 중합반응의 온도는 25 내지 160℃, 중합반응의 시간은 3 내지 24시간일 수 있다.
- <18> 상기 단량체는 자유 라디칼로 중합반응이 진행되는 불포화 이중결합을 가진 화합물로, 메타크릴레이트 유도체, 아크릴레이트 유도체, 아크릴산 유도체, 메타크릴로니트릴, 에틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 및 스티렌 유도체, 아크릴로니트릴 유도체, 비닐에스테르 유도체, 할로젠화 비닐 유도체 및 메르캅탄 유도체로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <19> 상기 강소수제는 물에 25℃에서 5×10^{-6} g/kg 이하로 녹는 것으로, C₁₂ 내지 C₂₀까지의 지방족 알코올류, C₁₂ 내지 C₂₀까지의 탄소수를 갖는 알킬기로 구성된 아크릴레이트, C₁₂ 내지 C₂₀까지의 알킬 메르캅탄들의 단독 또는 혼합물, 유기염료, 플루오르네이티드 알칸, 실리콘 오일 화합물, 천연 및 합성오일, 분자량 1000 내지 500,000까지의 올리고머 및 고분자로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

- <20> 상기 유화제는 음이온계 유화제, 양이온계 유화제 및 비이온계 유화제로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <21> 상기 가교제는 주 반응 단량체와 공중합이 가능한 2개 이상의 불포화 결합을 가지고 있는 단량체로, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <22> 상기 친수성 공단량체는 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 폴리카르복실산 알킬 에스테르일 수 있다.
- <23> 상기 불포화 카르복실산은 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산 및 말레인산으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <24> 상기 불포화 폴리카르복실산 알킬 에스테르는 이타콘산 모노에틸 에스테르, 푸마르산 모노부틸 에스테르 및 말레산 모노부틸 에스테르로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <25> 상기 소수성 물질은 C_4 내지 C_{20} 까지의 탄화수소 및 그 이성질체, C_{10} 내지 C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C_{10} 내지 C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 에스테르 및 C_{10} 내지 C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 에테르로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.
- <26> 상기 개시제는 과산화물, 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제 및 산화 환원계 개시제로 이루어진 군에서 물에 대한 용해도가 25°C 에서 0.5g/kg 이하인 유용성 개시제로 이루어진 군으로부터 1이상 선택될 수 있다.

- <27> 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조되는 마이크로 캡슐을 제공한다.
- <28> 상기 마이크로 캡슐은 100 내지 2500nm의 크기를 가지며, 외벽 안에 액상 또는 고상의 핵물질을 가지며, 핵물질의 부피가 전체 부피 중 10 내지 80%일 수 있다.
- <29> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <30> 본 발명은 단량체 100 중량부에 대하여
- <31> a) 비이온성 유화제, 양이온성 유화제, 음이온성 유화제, 및 양쪽성 유화제로 이루어지는 군으로부터 1종 또는 2종 이상 선택되는 유화제 0.01 내지 1.0중량부;
- <32> b) C_{12} - C_{20} 까지의 지방족 탄화수소류, C_{12} - C_{20} 까지의 지방족 알코올류, C_{12} - C_{20} 까지의 탄소수를 갖는 알킬기로 구성된 아크릴레이트, C_{12} - C_{20} 까지의 알킬 메르캅탄들의 단독 혹은 혼합물, 유기 염료, 플루오르네이티드 알칸, 실리콘 오일 화합물, 천연 및 합성 오일, 및 분자량 1000 내지 500,000까지의 올리고머 및 고분자로 이루어지는 군 중 물에 25℃에서 5×10^{-6} g/kg 이하로 녹는 물질로부터 1종 또는 2종 이상 선택되는 강소수제(ultrahydrophobe) 0.5 내지 10 중량부;
- <33> c) 핵물질을 이루기 위한, 단량체와 상용성을 가지며, 외벽을 이루는 고분자와 물과의 계면장력보다 물과의 계면장력이 크며, 고분자와 비상용성을 가지는 물질로 C_4 - C_{20} 까지의 탄화수소 및 그 이성질체, C_{10} - C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C_{10} - C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 에스테르, C_{10} - C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 에테르, 또는 상기 강소수제에 속하는 모든 화합물로부터 1종 또는 2종 이상 선택되는 소수성 물질 10 내지 70중량부;

- <34> d) 두 개 이상의 불포화 결합을 가지는 가교제 0.1 내지 10중량부;
- <35> e) 생성되는 고분자에 친수성을 도입하여 고분자가 입자의 외벽을 구성하도록 도와주는 물질로, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레인산 등의 불포화 카르복실산과 이타콘산 모노에틸 에스테르, 푸마르산 모노부틸 에스테르, 및 말레인산 모노부틸 에스테르 등의 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 폴리카르복실산 알킬 에스테르로 이루어진 단량체군에서 1종 또는 2종 이상 선택되는 친수성 공단량체 0.1 내지 10중량부;
- <36> f) 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제, 및 산화 환원계 개시제로 이루어지는 군 중 물에 대한 용해도가 25℃에서 0.5g/kg 이하인 유용성 개시제로부터 선택되는 1종 이상의 개시제 0.1 내지 3중량부를 포함하여 미니이멀전을 형성하는 단계(형성단계); 및 폴리머를 형성하기에 충분한 시간동안 안정한 상태의 미니이멀전을 중합 반응시키는 단계(중합 반응단계)로 이루어지는 액상 혹은 고상의 소수성 물질을 포함한 마이크로 캡슐의 제조 방법이다.
- <37> 본 발명에서 유용성 개시제는 2차 입자의 형성을 방지하여 균일한 크기와 형태를 가진 마이크로 캡슐이 생성되도록 한다. 여기서 2차 입자란 균질화를 통해 형성된 소수성 물질을 포함한 단량체 입자의 중합을 통해 형성된 라텍스 입자가 아닌, 수상(水相)에서 단량체의 중합 및 자기 입자화에 의해 형성되는 소수성 물질을 포함하지 않는 입자를 말한다.
- <38> 유용성 개시제의 적용에 의해 개시제는 수상이 아닌 단량체 입자 안에만 위치하게 되며 이는 수상에 소량이나마 녹아 있는 단량체가 개시제와 만나 중합을 일으킬 가능성을 억제시켜 2차 입자 형성을 억제시키는 역할을 한다. 또한 일반적인 미니이멀전 중합을 통한 입자 제조시 50 내지 500nm 크기의 입자를 만들 수 있다고 알려져 있으나 본 발명에서는 2500nm 크기의 안정한 입자를 제조하는 방법을 소개하였다.

<39> 본 발명에는 이중결합을 가지며 자유 라디칼 중합을 할 수 있는 단량체 중 생성된 고분자와 물과의 계면장력이 핵물질과 물과의 계면장력보다 작은 단량체 즉, 스티렌, α -메틸 스티렌, p-니트로 스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐나프탈렌, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 4-tert-부틸 사이클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐에틸 아크릴레이트, 페닐에틸 메타크릴레이트, 페닐프로필 아크릴레이트, 페닐프로필 메타크릴레이트, 페닐노닐 아크릴레이트, 페닐노닐 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트 및 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 비닐 피발레이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐2-에틸헥사노에이트, 비닐네오노나노에이트, 비닐네오데카노에이트 등으로 이루어지는 군으로부터 1종 또는 2종 이상 조합하여 선택할 수 있으며, 이들 단량체에 한정되는 것은 아니다.

<40> 상기 유화제로는 술포네이트계, 카르복실산염계, 섹시네이트계, 술포섹시네이트 및 이들의 금속 염류, 예를 들면 알킬벤젠술포산, 소듐알킬벤젠술포네이트, 알킬술포산, 소듐알킬술포

네이트, 소듐폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르술포네이트, 소듐스테아레이트, 소듐도데실 설페이트, 소듐도데실섿시네이트, 아비에틴산 등의 일반적으로 유화 중합에 널리 사용되는 음이온성 유화제; 고급아민할로젠화물, 제사암모늄염, 알킬피리디늄염 등의 양이온성 유화제; 폴리비닐알코올, 폴리옥시에틸렌노닐페닐 등의 비이온성 유화제로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 선택할 수 있으며, 이들 유화제에 한정되는 것은 아니다.

<41> 상기 강소수제 (強疏水劑, ultrahydrophobe)로는 물에 $5.0 \times 10^{-6} \text{g /kg}$ 이하로 녹는 물질이 적합하다. 강소수제로는 일반적으로 탄소수가 12이상인 알칸 및 알코올, 헥사데칸, 헵타데칸, 옥타데칸, 세틸 알코올 등의 이성질체를 포함한 물질, 이소프로필 라우레이트, 이소프로필 팔미테이트, 헥실 라우레이트, 이소프로필 미리스테이트, 미리스틸 미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 2-옥틸데실 미리스테이트, 이소프로필 팔미테이트, 2-에틸헥실 팔미테이트, 부틸 스테아레이트, 데실 올레에이트 및 2-옥틸도데실올레에이트, 글리콜 에스테르 오일, 예를 들면, 폴리프로필렌 글리콜 모노올레에이트 및 네오펜틸 글리콜 2-에틸헥사노에이트 및 다가알콜 에스테르 오일, 이소스테아레이트, 트리글리세라이드 및 코코 지방산트리글리세라이드, 아몬드 오일, 살구인 오일, 아보카도 오일, 테오브로마 오일, 당근 종자유, 캐스터 오일, 감귤류 종자유, 코코넛 오일, 옥수수 오일, 면실유, 오이 오일, 계란 오일, 호호바 오일, 라놀린 오일, 아마인 오일, 팥유, 밉크 오일, 올리브 오일, 팜유, 인유, 복숭아 인유, 땅콩 오일, 평지 종자유, 홍화유, 참깨유, 상어 간유, 대두유, 해바라기 종자유, 스위트 아몬드 오일, 우지, 양 기름, 거북이 기름, 식물성 오일, 고래 기름 및 밀 배아유, 유기실리콘, 실록산, n-도데실 메르캅탄, t-도데실 메르캅탄과 같은 알킬 메르캅탄, 헥사 플루오르 벤젠과 같은 플루오르네이티드 알칸 등에서 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있으며 이들에 한정되는 것은 아니다.

- <42> 상기 개시제로는 물에 용해도가 25℃에서 0.5g/kg이하인 개시제가 적합하며, 0.02g/kg이하의 용해도를 가진 개시제가 바람직하다. 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제, 및 산화 환원계 개시제로 이루어지는 군으로부터 1종 이상을 사용할 수 있으며 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <43> 상기 가교제는 외벽의 강도와 내부 물질의 확산을 조절하는 기능을 제공하기 위해서 사용되며, 그 예로 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 및 디비닐벤젠 등이 알려져 있으나 이에 한정되는 것은 아니며 주 반응 단량체와 공중합이 가능한 2개 이상의 불포화 결합을 가지고 있는 단량체를 말한다.
- <44> 상기 친수성 공단량체는 주 반응 단량체와 공중합을 통하여 생성되는 고분자의 친수성을 증가시켜 소수성 물질이 고분자 외벽 안에 안정하게 위치하도록 돕는 역할을 하며 주 반응 단량체류와 상용성을 가지며 공중합이 가능한 화합물로서, 그 예로 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레인산 등의 불포화 카르복실산과 이타콘산 모노에틸 에스테르, 푸마르산 모노부틸 에스테르, 및 말레인산 모노부틸 에스테르 등의 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 폴리카르복실산 알킬 에스테르로 이루어진 단량체군에서 1종 이상 선택할 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.
- <45> 고분자로 둘러싸인 내부에 별도의 상(相, phase)을 구성하는 입자를 만들기 위해서 소수성 물질은 단량체와 상용성이 있으면서도, 외벽을 구성하는 고분자보다는 물에 대한 계면장력이 크고, 생성되는 고분자와는 상용성이 없어야 한다.

- <46> 이러한 물질은 외벽을 구성하는 고분자에 따라 다르겠지만 일반적으로는 지방족 및 방향족 탄화수소, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 옥탄, 노난, 데칸, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등 C₄-C₂₀ 까지의 탄화수소 및 그 이성질체를 망라하며, C₁₀-C₂₀ 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C₁₀-C₂₀ 까지의 지방족 및 방향족 에스테르, C₁₀-C₂₀까지의 지방족 및 방향족 에테르, 실리콘 화합물, 천연 및 합성 오일을 망라한다.
- <47> 그리고 이 소수성 물질은 강소수성 물질과 같은 물질일 수도 있다. 상기 소수성 물질은 이 중 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 선택할 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.
- <48> 또한, 상기 소수성 물질은 고분자보다 물에 대한 낮은 용해도를 가지는 특정한 물질에 국한 되는 것이 아니며, 단량체와 상용성이 있는 소수성 물질(대부분의 유기물질)을 모두 포함한다.
- <49> 상기에 제시된 물질을 반응기에 넣고, 입자를 준비하는 방법은 Turrax 등 기계적인 교반을 하는 방법, 초음파 발생기, Microfluidizer, Gaulin Homogenizer 등의 균질화기를 이용하는 방법이 있다.
- <50> 일반적으로 중합 반응온도는 25 내지 160℃, 바람직하게는 40 내지 90℃이며, 중합반응 시간은 3 내지 24시간이며, 바람직하게는 4 내지 10시간이 적당하다.
- <51> 상기와 같은 제조방법을 통해 소수성 물질을 포함하는 일정크기의 마이크로 캡슐을 제조할 수 있다. 이 때, 본 발명이 제시하는 마이크로 캡슐의 구성은 a)고분자 외벽, b)소수성 물질로 이루어진 내부 핵으로 구성되어지며, 소수성 물질이 전체 부피의 10 내지 80%, 바람직하게는 30 내지 60% 차지한다.

<52> 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<53> [실시예 1 내지 3]

<54> 하기 표 1에 나타난 조성에 따라 각 성분을 혼합한 후, 균질화기를 이용하여 미니이멀전 입자를 만든 후, 배치형태로 질소 치환된 중합반응기에서 90℃에서 가열하여 반응시켰으며, 10 시간 동안 반응시킨 후 반응을 종료하였다. 그리고 얻어진 고분자 입자를 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<55> [비교예 1 및 2]

<56> 수용성 개시제인 포타시움 퍼설페이트를 적용하여 실시예 1과 동일한 반응성분과 조건으로 시행하여 하기 표 1에 나타난 반응 성분들의 조성비로 고분자 입자를 제조하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다

<57> 【표 1】

반응성분조성 및 원심분리 결과

원료명	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
스티렌	100	100	100	100	100
부탄디올 디메타크릴레이트(가교제)	8	8	4	8	8
메타크릴산	8	8	4	8	4
헥사데칸	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
아이소옥탄	50	50	50	50	50
벤조일퍼옥사이드	0.5	0.5	0.5	×	×
포타시움퍼설페이트	×	×	×	0.5	0.5
소디움 라우릴설페이트	×	0.3	×	×	0.3
에어로졸OT	0.3	×	0.3	0.3	×
탈이온수	200	200	200	200	200
원심분리 상충부(%)	98.32	98.71	97.91	68.01	72.03

<58> 실시예와 비교예를 비교해보면, 유용성 개시제인 벤조일 퍼옥사이드를 적용한 실시예와 수용성 개시제인 포타시움 퍼설페이트를 적용한 마이크로 캡슐의 입자 크기의 균일성과 입자 형태에 있어서 차이가 생겼다.

<59> 즉, 수용성 개시제를 사용한 실시예의 경우에는 소수성 물질을 포함하지 않으며 작은 크기를 갖는 2차 입자의 형성이 뚜렷이 나타나는데 비해, 유용성 개시제를 사용한 실시예의 경우 균일한 크기를 갖는 안정한 형태의 마이크로 캡슐이 제조되었다

<60> 전자 현미경

<61> 상기 얻어진 라텍스를 TEM을 이용하여 분석하였다. 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다. 여기서 라텍스는 고분자 입자들이 물에 유화제 등과 함께 분산된 상태로 존재하는 것을 말한다.

<62> 도 1 및 2에서 보이는 것과 같이 본 발명에 따라 제조된 고분자는 균일한 크기를 갖는 입자를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

<63>

<64> 원심 분리

<65> 상기 얻어진 라텍스를 15000rpm에서 1시간 동안 원심분리하여 상층부와 하층부를 분리한 후 상층부의 비율을 상기 표 1에 나타내었다.

<66> 라텍스를 원심분리하게 되면 소수성 물질을 함유하고 있는 입자는 물보다 밀도가 작아 위로 뜨게 되어 상층부를 형성하게 되고, 소수성 물질을 함유하지 않은 2차 입자는 밀도가 물보다 커서 침전으로 가라 앉게 되므로 이를 통해 2차 입자 형성여부를 알 수 있는바, 상기 표 1의 결과를 보면 유용성 개시제를 적용한 실시예가 높은 상층부 비율을 나타냈으며, 2차 입자의 형성이 억제되었음을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<67> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 마이크로 캡슐의 제조방법은 단량체 입자가 강소수제의 삼투압으로 안정화되어 단량체 입자에 녹는 소수성 물질을 고분자 내부에 균일하게 위치시킬 수 있으며, 유용성 개시제를 사용하여 2차 입자의 형성을 억제시켜 균일한 크기와 형태를 갖는 마이크로 캡슐을 제조할 수 있는 유용한 발명이다.

<68> 상기에서 본 발명은 기재된 구체예를 중심으로 상세히 설명되었지만, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

마이크로 캡슐의 제조방법에 있어서,

단량체, 가교제, 친수성 공단량체, 유화제, 강소수제, 소수성 물질, 개시제 및 탈이온수를 반응기에 넣고 미니이멀전을 형성하는 형성단계; 및

고분자를 형성하기 위한 개시제의 적용에서 유용성 개시제를 사용하여 상기 미니이멀전을 중합하는 중합단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 미니이멀전 형성단계에서 반응성분의 조성비가 단량체 100중량부에 대하여 유화제 0.01 내지 1.0중량부, 강소수제 0.5 내지 10중량부, 소수성 물질 10 내지 70중량부, 가교제 0.1 내지 10중량부, 친수성 공단량체 0.1 내지 10중량부 및 개시제 0.1 내지 3중량부인 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 미니이멀전 중합단계에서 중합반응의 온도가 25 내지 160℃, 중합반응의 시간이 3 내지 24시간인 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 단량체가 자유 라디칼로 중합반응이 진행되는 불포화 이중결합을 가진 화합물로, 메타크릴레이트 유도체, 아크릴레이트 유도체, 아크릴산 유도체, 메타크릴로니트릴, 에틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌 및 스티렌 유도체, 아크릴로니트릴 유도체, 비닐에스테르 유도체, 할로겐화 비닐 유도체 및 메르캅탄 유도체로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 강소수제가 물에 25℃에서 5×10^{-6} g/kg 이하로 녹는 것으로, C₁₂ 내지 C₂₀까지의 지방족 알코올류, C₁₂ 내지 C₂₀까지의 탄소수를 갖는 알킬기로 구성된 아크릴레이트, C₁₂ 내지 C₂₀까지의 알킬 메르캅탄들의 단독 또는 혼합물, 유기염료, 플루오르네이티드 알칸, 실리콘 오일 화합물, 천연 및 합성오일, 분자량 1000 내지 500,000까지의 올리고머 및 고분자로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 유화제가 음이온계 유화제, 양이온계 유화제 및 비이온계 유화제로 이루어지는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 가교제가 주 반응 단량체와 공중합이 가능한 2개 이상의 불포화 결합을 가지고 있는 단량체로, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸롤프로판 트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 친수성 공단량체가 불포화 카르복실산 및/또는 불포화 폴리카르복실산 알킬 에스테르인 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서,

상기 불포화 카르복실산이 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산 및 말레인산으로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 10】

제 8 항에 있어서,

상기 불포화 폴리카르복실산 알킬 에스테르가 이타콘산 모노에틸 에스테르, 푸마르산 모노부틸 에스테르 및 말레산 모노부틸 에스테르로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,

상기 소수성 물질이 C_4 내지 C_{20} 까지의 탄화수소 및 그 이성질체, C_{10} 내지 C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 알코올, C_{10} 내지 C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 에스테르 및 C_{10} 내지 C_{20} 까지의 지방족 및 방향족 에테르로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서,

상기 개시제가 과산화물, 퍼옥사이드계 개시제, 아조계 개시제 및 산화 환원계 개시제로 이루어진 군에서 물에 대한 용해도가 25°C 에서 0.5g/kg 이하인 유용성 개시제로 이루어진 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐의 제조방법.

【청구항 13】

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 마이크로 캡슐.

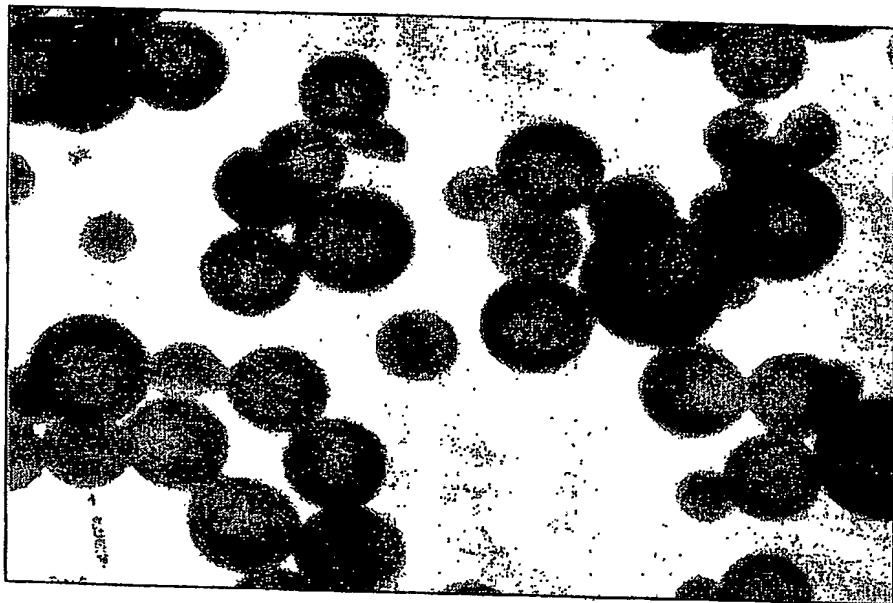
【청구항 14】

제 13 항에 있어서,

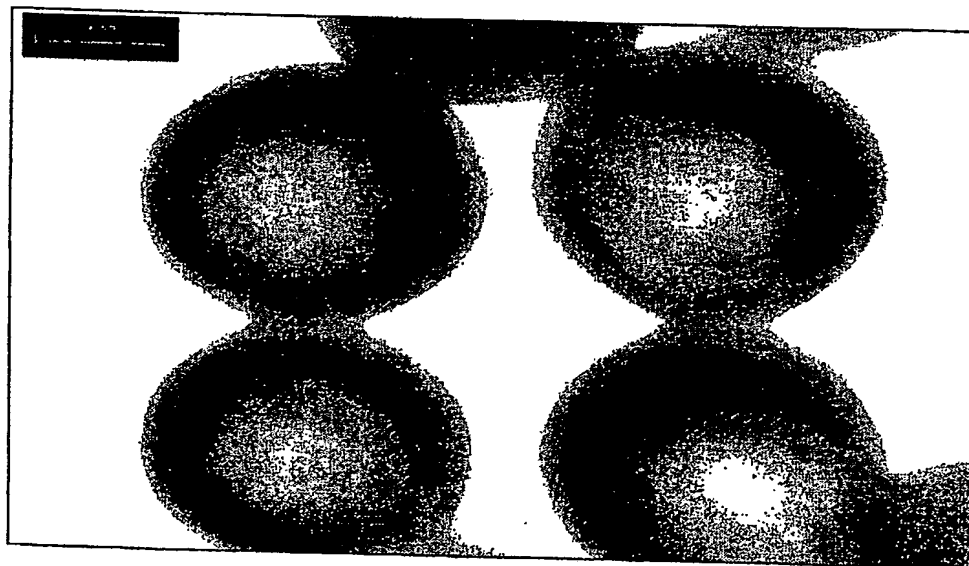
상기 마이크로 캡슐이 100 내지 2500nm의 크기를 가지며, 외벽 안에 액상 또는 고상의 핵물질을 가지며, 핵물질의 부피가 전체 부피 중 10 내지 80%인 것을 특징으로 하는 마이크로 캡슐.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

